

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-204250

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>G 03 C 1/02  
1/12

識別記号

庁内整理番号

A-8205-2H  
8205-2H

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全25頁)

⑭ 発明の名称 色素を含有する(110)面ハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特願 昭61-47906

⑯ 出願 昭61(1986)3月4日

⑰ 発明者	中山 知是	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者	須田 美彦	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者	星野 裕之	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者	松坂 昌司	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者	吉沢 友海	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 出願人	小西六写真工業株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	

## 明細書

## 1. 発明の名称

色素を含有する(110)面ハロゲン化銀写真  
感光材料

## 2. 特許請求の範囲

ハロゲン化銀写真乳剤に於て、実質的に臭化銀または沃臭化銀からなる(110)面を有するハロゲン化銀粒子を含有し、且つ炭素原子を窒素原子とテルル原子で差挿んで構成する5層複素環を有する増感色素の少くとも1種で増感されたハロゲン化銀乳剤を含んで構成されたハロゲン化銀写真感光材料を少くとも1層有してなるハロゲン化銀写真感光材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に關り、詳しくは該感光材料の乳剤層に含まれるハロゲン化銀粒子の結晶面と結晶表面に吸着する増感色素を規制したハロゲン化銀写真感光材料に関する。

## 【従来技術】

近年写真用のハロゲン化銀乳剤の写真特性に対して、高感度、優れた粒状性、高鮮銳性、低いカブリ濃度、高い最高温度等、極めて高い水準のものが要求されるに至った。これらの特性の向上は乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の光に対する感度をいかに高めるかに帰着する。即ち高感度に粒子を整えることができれば所要の感度の感光材料を得るためのハロゲン化銀粒子を微細化することが可能となり、その画質、カブリ等を改善し得ることは周知の通りである。従来高感度化の要請は主として沃臭化銀乳剤を用いるネガ用感光材料に対するものであったが、最近では比較的低感度でよしとされてきたカラーベーバー用等の塩臭化銀乳剤を用いた感光材料にもプリント作業の能率向上等のため強く高感度化が求められており、種々のハロゲン化銀組成を有するハロゲン化銀粒子に適用しうる高感度化技術の開発が続けられている現状である。

これらの粒子を調製する方法としては、従来からアンモニア法、中性法、酸性法等のpH条件、

pAg条件を制御する方法、混合法としてはシングルジェット法、ダブルジェット法等が知られている。

これらの公知技術を基礎にして、更に高感度、微細粒状性、高鮮銳度、低カブリを達成するためより精緻な技術手段が開発され沃堿化銀乳剤においては、晶癖、粒度分布はもとより、個々のハロゲン化銀粒子内の沃堿化銀素の濃度分布まで制御された乳剤が研究されている。

上述のような高い写真性能を達成するための最も正統的な方法はハロゲン化銀粒子の量子効率を高めることであるが、量子効率を理論的に計算し粒度分布の影響を考察した研究が、例えば写真の進歩に関する1980年東京シンポジュームの予稿集“インターラクションズ ピトウェーン ライト アンド マテリアルズ フォ フォトグラフィック アプリケーションズ” 91頁に記載されている。

この研究によれば粒度分布を狭くした單分散乳剤を用いることが量子効率を向上させるのに有効であることが示唆されている。更に粒子形成後に

-3-

結晶面であるハロゲン化銀粒子が開示されている。前記のようにハロゲン化銀粒子の結晶面と写真特性の関係は甚だ深いものがあり、更に増感色素の吸着面として決定的影响があると思われ、その間に潜んでいる関係を更に詳細に検討することによって更に優れた特性を示すハロゲン化銀乳剤が開発される可能性を有している。

一方、分光増感に用いる増感色素についても従来数多くの検討改良が行われ、酸素、イオウ、セレン等の酸素族元素及び窒素を同じ環中に含む増感色素はハロゲン化銀写真の分野で広く用いられてきた。特開昭60-78444号および特開昭60-78445号に記載されているように、核中原子をテルルで置換することにより吸収最大の深色効果によるシフトを生成でき、良好な増感性を与える。しかしながら、色素母核の両方の窒素共にそれぞれアルキル基を導入すると、添加剤との相互作用の影響を受け易く、使用条件が限られたり、色汚染が起る欠点がある。また、色素母核の両方の窒素にそれぞれスルホアルキル基、アルキル基を導入すると難溶性

行なわれる化学増感の工程において、低いカブリを保ったまま効率良く高感度を達成するためにも单分散乳剤が有利であると考えられる。

工業的に单分散乳剤をつくるためには、特開昭55-48521号に記載されているように厳密なpAg及びpHの制御のもとに、理論上求められた銀イオン及びハロゲンイオンの反応系への供給速度の制御及び十分な攪拌が必要とされる。こうした条件下で製造されるハロゲン化銀粒子は立方体、8面体、14面体のいずれかの形状を有しているいわゆる正常晶から成っており、高感度化し得ることが知られている。

また、更に高感度を得られるハロゲン化銀粒子として特願昭59-158111号には、それぞれ(110)面を有する沃堿化銀粒子が開示されており、また特公昭55-42737号には、よりカブリの少ないものとして(110)面を持つ斐12面体の塩堿化銀粒子を含む写真乳剤が開示されている。

また、特開昭60-222842号には、よりカブリの少ないものとして、表面が沃堿化銀からなる(110)

-4-

のため、ジメチルホルムアミドあるいはフッ化アルコールといった特殊な溶媒を用いなければならぬことと、溶解のための溶媒量が増えることから、最近の高速塗布には不適である。

さらに色素母核の両方の窒素共にそれぞれスルホ基を導入すると、水溶性が付与され、又、処理後の抜けを改良する効果が著しいが一方で、色素の脱着を促進して経時保存において感度を低下せしめたり、高温高湿条件で保存した場合では感度の低下やかぶりの増加、乳剤層間の抜散現象が現われる。また乳剤塗布溶液において感度変化をもたらすという欠点が見い出された。

そこでこれら欠点の改良が望まれた。

更に画質向上薄膜化及び資源節約の面からの省銀化に於て、ハロゲン化銀結晶の(110)面、(111)面からなるハロゲン化銀粒子では最大濃度が充分でなく、この点についての改良が望まれている。

#### (発明の目的)

本発明の目的は、省銀化を行なう上での上記の問題点を克服することにある。即ち、感度を低下さ

せることなく最高濃度の増加を達成しうるハロゲン化銀写真感光材料の提供にある。

(発明の構成)

前記本発明の目的は、ハロゲン化銀写真乳剤に於て、実質的に臭化銀または沃臭化銀からなる(110)面を有するハロゲン化銀粒子を含有し、且つ炭素原子を窒素原子とテルル原子で差挿んで構成する5層複素環を有する増感色素の少くとも1種で増感されたハロゲン化銀乳剤を含んで構成されたハロゲン化銀乳剤層を少くとも1層有してなるハロゲン化銀写真感光材料によって達成される。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子はミラー指數(110)で定義される実質的に臭化銀、沃臭化銀からなる結晶面を有する粒子である。

粒子の表面には(110)面のほかに(100)面、(111)面等が存在してもかまわないが、全表面積に対する(110)面の割合が、20%以上であることが好ましく、80%以上であることが特に好ましい。

また(110)面の存在やその割合については、電子

顕微鏡を用いた方法や色素吸着法によって知ることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、(110)面を有したハロゲン化銀粒子が30wt%以上であることがより好ましく、50wt%以上であることがより好ましい。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子の全体的組成においては、実質的に臭化銀または沃臭化銀である、即ち本発明の効果を阻害しない範囲で、臭化銀および沃化銀以外のハロゲン化銀、例えば、塩化銀を含有してもよいが、粒子表面に於ては塩化銀が存在しないことが好ましい。

具体的には全体的組成に於て塩化銀の場合、その比率は5モル%以下であることが望ましく、1モル%以下であることが更に望ましい。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子の沃化銀の比率は、好ましくは0~40モル%で、0~20モル%の範囲が更に好ましく、0~15モル%の範囲が特に好ましい。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化

-7-

銀組成の異なった層もしくは相が複数のもの、例えばコア及び複数のシェル層からなるコア/シェル型ハロゲン化銀粒子であってもよい。複数相の粒子内部のハロゲン化銀組成は塩化銀、臭化銀などを含んでいてもよい。またハロゲン化銀組成は各相内で均一であっても、連続的に他相へ変化するものであってもよい。

本発明に係わるハロゲン化銀の好ましい形態は粒子内部に高沃化銀を有するものである。すなわち、粒子表面の沃化銀含有率より沃化銀含有率の大きいシェル(複数であってもよい)もしくはコアを粒子内部に有するハロゲン化銀粒子である。

本発明に係るハロゲン化銀粒子の粒径は特に制約はなく、好ましくは0.1~3.0μmの範囲で本発明は少なくとも有効である。なお、本明細書において、ハロゲン化銀の粒径は、その体積に等しい立方体の一辺の長さで表される。

本発明に係るハロゲン化銀粒子は通常セラチン等の分散媒に分散された形態、すなわち乳剤と称される形態で製造され、また用いられる。このと

-8-

きの該粒子の群の粒径分布は単分散でも多分散でも、またこれらを混合してなる分布でもよく、用途等に応じて適宜選択することができる。

本発明の如く、粒子表面が(110)結晶面を有した実質的に臭化銀または沃臭化銀からなるハロゲン化銀粒子を含有したハロゲン化銀写真乳剤を用いることによって、従来の(110)結晶面を有さない臭化銀乳剤または沃臭化銀乳剤では得ることのできなかった種々の写真乳剤としての利点を得ることができるようにになった。

例えば、① (111)面及び/または(100)面を有する臭化銀乳剤または沃臭化銀乳剤に比べてカブリを抑えることができる。

② (111)面及び/または(100)面を有し(110)面を含まぬ臭化銀乳剤または沃臭化銀乳剤に比べて高い感度を得ることができる。

③ (111)面及び/または(100)面を有したハロゲン化銀乳剤とは全く異なった分光増感能を有する。例えば分光増感したときの分光感度スペクトルを矩形化しうる。したがって、色再現性が著しく改

-9-

-303-

-10-

良されたり、混色防止を著しく改良したりすることができる。

④ 分光感度スペクトルが矩形化されるため、環境温度によって波長がシフトしやすいLED(発光ダイオード)を用いて露光しても安定な露光を行うことができる。

本発明に係る(110)面を有するハロゲン化銀粒子を製造するには、特開昭60-222842号あるいは特願昭59-158111号に開示される方法を用いることができる。

すなわち、特開昭60-222842号では、ハロゲン化銀粒子表面が、実質的に臭化銀または沃臭化銀からなるハロゲン化銀写真乳剤の製造方法において、親水性保護コロイド及び(110)結晶面の発達を促進する化合物とが共存する水媒体中で、ハロゲン化銀粒子成長を行なうことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤の製造方法によって(110)面を有するハロゲン化銀粒子を製造し得ることが示されている。

(110)結晶面の発達を促進する物質(以下結晶制

御化合物と称す)の明確な化学的分類は全く不可能であるが、具体的にはメルカブトアゾール類が好ましく、特にメルカブトテトラゾール類、メルカブチアシアゾール類が好ましい。

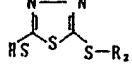
更に具体的には、下記の一般式(1)~(V)で表わされる化合物が好ましい。

(I)



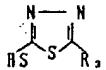
式中、R<sub>1</sub>は水素原子、置換されてもよいアルキル基(総炭素数15以下)、置換されてもよいアリール基(総炭素数20以下)、ヘテロ環基を表わす。

(II)



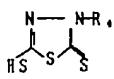
式中、R<sub>2</sub>は水素原子、または置換されてもよいアルキル基(総炭素数12以下)を表わす。

(III)



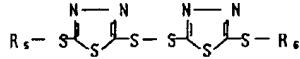
式中、R<sub>3</sub>としては、置換されてもよいアルキル基(総炭素数10以下)または置換されてもよいアミノ基(総炭素数10以下)を表わす。

(IV)



式中、R<sub>4</sub>としては、置換されてもよいアルキル基(総炭素数10以下)または置換されてもよいアリール基(総炭素数10以下)である。

(V)



式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、置換されてもよいアルキル基(総炭素数10以下)または置換されてもよいアミノ基を表わす。

結晶制御化合物(I)~(V)は、ハロゲン化銀粒子の形成が完了する前(オストワルド熟成完了前も含む)までであれば、どの時期に添加してもよい。ここで、粒子形成の期間には銀イオン及びハロゲンイオンを添加し始めてから、生成した沈殿胚種の中から選ばれた胚種を中心に結晶核が発生する期間(核生成の期間)とそれに続いて新しい結晶核が実質的に発生しないで粒子が成長してゆく期間(粒子成長の期間)とがある。

-11-

-12-

好ましくは、ハロゲン化銀粒子成長中に添加する。特に、核生成(核形成)完了以降、粒子成長の完了前に結晶制御化合物(I)~(V)を添加すると、多量の微粒子の生成を制限する上で好ましい。また、逆に、核生成時もしくはそれ以前に、結晶制御化合物(I)~(V)を用いると、微粒子からなるハロゲン化銀粒子を調製し得る点で好ましい。

結晶制御化合物(I)~(V)は、あらかじめ反応容器中に存在させておいてもよいし、また、沈殿開始以降に添加してもよい。このとき、直接添加してもよいし、水、有機溶媒(例えば、メタノール、エタノールなど)などの溶媒からなる溶液として添加してもよい。

また結晶制御化合物(I)~(V)は単独で反応容器へ添加してもよいし、また、銀供給溶液(例えば、硝酸銀水溶液)やハロゲン供給溶液(例えばハロゲン化物水溶液)と共に反応容器へ添加してもよい。結晶制御化合物(I)~(V)を添加する場合には、連続的に添加しても、間欠的に添加してもよい。ハロゲン化銀粒子の表面積の増加に応じ

-13-

-304-

-14-

て、本発明の結晶制御化合物の量を増加（例えば、溶液の添加量を増加させたり、濃度を高くさせたり）させると、結晶面を効果的にコントロールする上で好ましい。

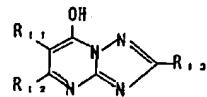
本発明の(110)面を有したハロゲン化銀粒子の(110)面の占める割合については、結晶制御化合物(I)～(V)の添加量を変えることによって、容易にその割合を変更することができる。例えば、結晶制御化合物(I)～(V)の添加量の増加につれて(110)面の割合が増大し後述の添加量の範囲において(110)面の割合が極大となり、更に結晶制御化合物の添加量を後述の範囲をこえて多くすると(100)面の(110)面に対する割合が増加する。

結晶制御化合物(I)～(V)の添加量は、使用する化合物の種類、乳剤の調製条件、ハロゲン組成、粒子サイズなどの諸条件により異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルがより好ましく、特に $3 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-3}$ モルが好ましい。

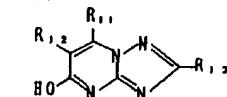
一方、特願昭59-158111号には、(110)面を有す

る臭化銀或は沃化銀粒子を製造する方法として、保護コロイドの存在下で水溶性銀塩溶液と水溶性ハロゲン化物溶液とを混合してハロゲン化銀粒子を形成させる工程において、全ハロゲン化銀の少なくとも30モル%が生成する期間乳剤のpHを8.0～9.5の範囲に制御し、かつ、この期間に結晶制御化合物として一般式(VI),(VII),(VIII)または(IX)で表わされる化合物および一般式(X)で表わされる繰り返し単位を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を上記乳剤中に含有させることを特徴とする方法が示される。

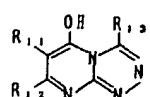
一般式(VI)



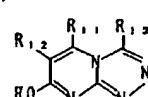
一般式(VII)



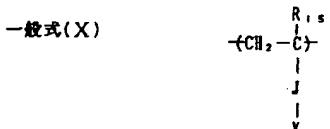
一般式(VIII)



一般式(IX)



-15-



式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は同じでも異なっていてもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アミノ基の誘導体、アルキル基、アルキル基の誘導体、アリール基、アリール基の誘導体、シクロアルキル基、シクロアルキル基の誘導体、メルカプト基、メルカプト基の誘導体または $-\text{CONH}-\text{R}_{14}$  (R<sub>14</sub>は水素原子、アルキル基、アミノ基、アルキル基の誘導体、アミノ基の誘導体、ハロゲン原子、シクロアルキル基、シクロアルキル基の誘導体、アリール基またはアリール基の誘導体を表わす。)を表わし、R<sub>15</sub>は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>は結合して環（例えば、5～7員の炭素環、複素環）を形成してもよく、Xは一般式(VI),(VII),(VIII)または(IX)で表わされる化合物から水素原子1箇を除いた一価の基（例えば前記一般式(VI)ないし(IX)における

-16-

るR<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>またはOH部分から水素原子1箇を除いたもの）を表わし、Jは2価の連結基を表わす。

本製造方法における結晶制御化合物(VI)～(X)の添加量は、所望のハロゲン化銀粒径、乳剤の温度、pH、pAg、沃化銀含有率等の製造条件によって異なるが、生成する全ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの範囲が好ましい。尚、テトラザインデン化合物が一般式(X)で表わされる単位を有する化合物である場合には、テトラザインデン部分のモル数をもって、添加量とする。

結晶制御化合物(VI)～(X)の添加方法としては予め保護コロイド溶液中に添加しておく方法、ハロゲン化銀粒子の成長につれて徐々に添加する方法、これらを合わせて行う方法等がある。

本製造方法において、前記結晶核を中心に成長し、その大きさ、粒子分布が定り、爾後の乳剤粒子形成の形成中心となる原始結晶粒子(種粒子)から成る種乳剤を使用し、その粒子表面に更にハロゲン化銀を生成させて粒子を成長させてもよい。種粒子を用いる場合、そのハロゲン化銀組成は本発

明に係るハロゲン化銀粒子を形成しうる範囲であればよい。

前記pAgの制御の期間は、ハロゲン化銀が生成する期間内であれば任意であり、ハロゲン化銀生成工程の初めでも中途でもまた終りでもよい。また、この期間は連続した期間であることが好ましいが、本発明の効果を阻害しない範囲で断続的であってもよい。この期間におけるpAgは好ましくは8.0~9.5であり、更に好ましくは8.4~9.2である。そしてこの期間、乳剤のpHは7~10の範囲に保つことが好ましい。この期間外のハロゲン化銀のpAgは4~11.5の範囲が適当であり、好ましくは6~11の範囲であり、pHは2~12の範囲が適当であり、好ましくは5~11の範囲である。

本製造方法において、ハロゲン化銀を生成させるハロゲン化銀粒子を形成させる工程は、アンモニアの存在下において、アンモニア性硝酸銀水溶液とハライド水溶液とをダブルジエット法で添加することが好ましい。また、この粒子成長過程において、新たな結晶核が発生しないように銀およ

-19-

レンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体(例えばアシル化ゼラチン、カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法(フロキュレーション法)を用いてもよい。

そして、本発明の好ましいハロゲン化銀粒子の態様としては、該粒子の表面近傍に沃化銀を0~4モル%含み、それより内部に沃化銀を2~15モル%含むハロゲン化銀であることである。

本発明に於てコア/シェル型ハロゲン化銀粒子を有するハロゲン化銀乳剤を用いる場合には、単分散性のハロゲン化銀粒子をコアとして、これにシェルを被覆することによって製造してもよい。

前記コアの単分散性のハロゲン化銀粒子を製造するには、pAgを一定に保ちながらダブルジエット法により所望の大きさの粒子を得ることができ、例えば、単分散性のハロゲン化銀乳剤は、特開昭54-48521号公報に記載されている方法を適用することができる。例えば、沃臭化カリウム-ゼラチン水溶液とアンモニア性硝酸銀水溶液とをハロゲン化銀種粒子を含むゼラチン水溶液中に添加速度

びハライド溶液を添加することがこのましい。

本製造方法の特徴は、特願昭59-158111号で述べられているように、単分散性のすぐれたハロゲン化銀乳剤を供給し得ることにある。

以上、本発明に係る(110)面を有するハロゲン化銀粒子の製造方法の概略を述べたが、詳細は特開昭60-222842号、特願昭59-158111号により知ることができる。

本発明に係る(110)面を有するハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩、金塩または金錯塩などを共存させてもよい。また、それらの添加量は目的とする感光材料に応じて少量でも多量でもよい。

粒子形成後の乳剤から可溶性塩類を除去するためにはゼラチンをゲル化させて行うヌードル水洗法を用いてもよく、また無機塩類、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチ

-20-

を時間の関数として変化させて添加する方法によって製造する。この際、添加速度の時間関数、pH、pAg、温度等を適宜に選択することにより、高度の単分散性のハロゲン化銀粒子を得ることができる。

上記のコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の製造方法については、例えば、西独特許1,169,290号、英国特許1,027,148号、特開昭57-154232号、特公昭51-1417号等の記載を参照できる。

次に本発明に係る増感色素について説明する。

該増感色素は窒素原子を環構成として有する複素環核を2つ有し、該複素環核の少なくとも一方は炭素原子を挟んで該窒素原子及びテルル原子を環構成原子として有する5員複素環核であり、かつ、該2つの窒素原子に下記一般式[A]及び[B]で示される基がそれぞれ結合していることを特徴とする。

一般式[A] 一般式[B]



式中、XおよびZは水素原子或はカルボキシ、ヒド

-21-

-306-

-22-



置換基としては、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル基(例えばヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル等の各基)、アルキル基(例えばメチル、エチル、イソブロピル、t-ブチル等の各基)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、β-メトキシエトキシ、γ-カルボキシプロピルオキシ等の各基)、アリールオキシ(例えばフェノキシ、p-クロルフェノキシ等の各基)、アリール基(例えばp-トリル、フェニル等の各基)、ハロゲン原子(例えばクロロ、フッソ、ブロム等の各原子)、トリフルオロメチル基、アミノ基(例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の各基)、シクロアルキル基(例えばシクロヘキシル基)、シアノ基、カルバモイル基(例えばカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル等の各基)、アルコキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル基)およびアルキルチオ基(例えばメチルチオ基)等の各基があげられる。

Qは次のものから選択されることが好ましい。即ち、ベンゾテルルアゾリニリデン、ナフトテルルアゾリニリデン、2-または4-ヒリジリデン、イミダゾ

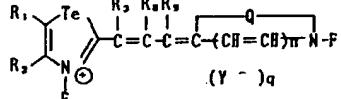
リビリジリデン、2-または4-キノリニリデン、1-または3-イソキノリニリデン、ベンゾキノリニリデン、チアゾロキノリニリデン、イミダゾキノリニリデン、3B-インドリリデン、1Hまたは3H-ベンズインドリリデン、オキサゾリニリデン、オキサゾリジニリデン、ベンズオキサゾリニリデン、ナフトオキサゾリニリデン、オキサジアゾリニリデン、チアゾリジニリデン、フェナントロチアゾリニリデン、アセナフトチアゾリニリデン、チアゾリニリデン、ベンゾチアゾリニリデン、ナフトチアゾリニリデン、テトラヒドロベンゾチアゾリニリデン、ジヒドロナフトチアゾリニリデン、チアジオキサジリニリデン、セレンアゾリジニリデン、セレンアゾリニリデン、ベンゾセレンアゾリニリデン、ナフトセレンアゾリニリデン、セレンアジアゾリニリデン、ヒラゾリリデン、イミダゾリニリデン、イミダゾリジニリデン、ベンズイミダゾリニリデン、ナフトイミダゾリニリデン、チアゾリニリデン、テトラゾリニリデン、およびイミダゾキサリニリデンの核。

好ましい形において一般式〔I〕を満足する本

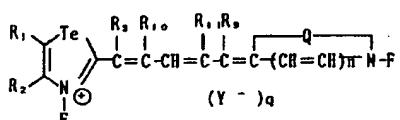
-27-

発明のシアニン色素は下記一般式〔II〕、〔III〕、〔IV〕および〔V〕で表される。

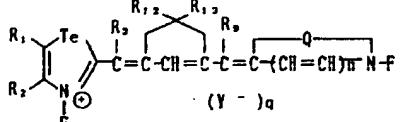
一般式〔II〕



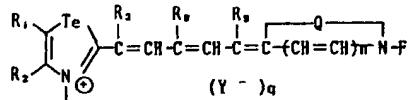
一般式〔III〕



一般式〔IV〕



一般式〔V〕



式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、E、F、Q、n、q および Y<sup>-</sup> は前記一般式〔I〕と同義である。

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は各々独立に水素原子、アルキル(例えばメチル、エチル、ヒロピル等の各基)、アラルキ

-28-

ル(例えばベンジル、フェニル等の各基)、アリール(例えばフェニル基)、ヘテロ環(例えばチエニル、フリル等の各基)、シアノ基、置換アミノ(例えばジメチルアミノ、アニリノ等の各基)、アルキルチオ(例えばメチルチオ基)、アリールチオ(例えばフェニルチオ基)等の各基およびアリールオキシ基(フェノキシ基)を表す。

R<sub>4</sub> は水素原子、アルキル基(例えばメチル、エチル、ブロピル、ブチル等の各基)、アラルキル基(例えばベンジル、フェニル等の各基)、ハロゲン原子(例えばフッ素、クロロ等の各原子)、置換アミノ基(例えばジメチルアミノ、テトラメチレンアミノ、アニリノ等の各基)、アリール基(例えばフェニル基)、複素環基(例えばチエニル、フリル等の各基)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ等の各基)および酸性核基を表す。

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は各々独立に水素原子、アルコキシ(例えばメトキシ、エトキシ等の各基)、アリール

-29-

-308-

-30-

オキシ(例えばフェノキシ基)、アルキルチオ(例えばメチルチオ基)およびアリールチオ(例えばフェニルチオ基)等の各基を表す。但し  $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  並びに  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$  および  $R_7$  の組合せが同時に水素原子であることはない。

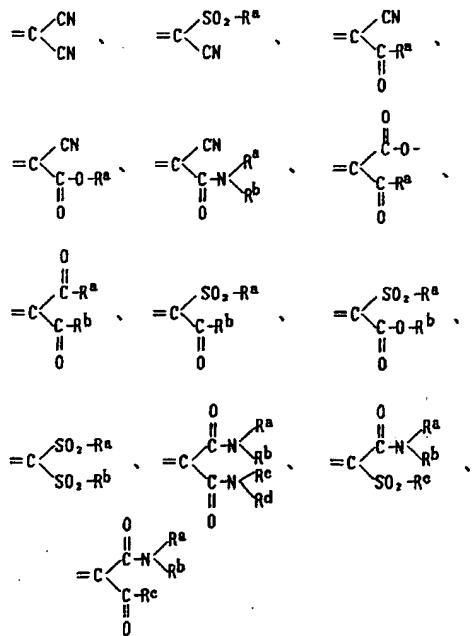
$R_{1,2}$  および  $R_{1,3}$  は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基を表す。

$R_8$  の示す酸性核としては、例えばマロノニトリル、アルキルスルホニルアセトニトリル、シアノメチルベンゾフラルニルケトンまたはシアノメチルフェニルケトン、2-ヒラゾリン-5-オン、ヒラゾリデン-3,5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2 または 4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、イソキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオニン、イソローダニン、インダン-1,3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-1,1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オ

-31-

リールオキシ(例えばフェノキシ基)およびアリール(例えばフェニル基)等の各基を表す。

$E$  は酸性の核を表し、例えば  $E$  が下記非環式基から選ばれる場合、

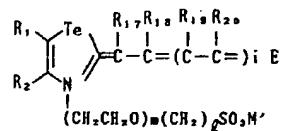


-33-

ン、インダゾリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5,7-ジオキソ-6,7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ヒリミジン、シクロヘキサン-1,3-ジオン、3,4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1,3-ジオキサン-4,6-ジオン、バルビツル酸、2-チオバルビツル酸、クロマン-2,4-ジオン、インダゾリン-2-オンまたはヒリド[1,2-a]ヒリミジン-1,3-ジオンの核型が考えられる。

本発明の写真感光材料に用いられる他の好ましいメロシアニン色素は下記一般式[V]で表される。

一般式[V]



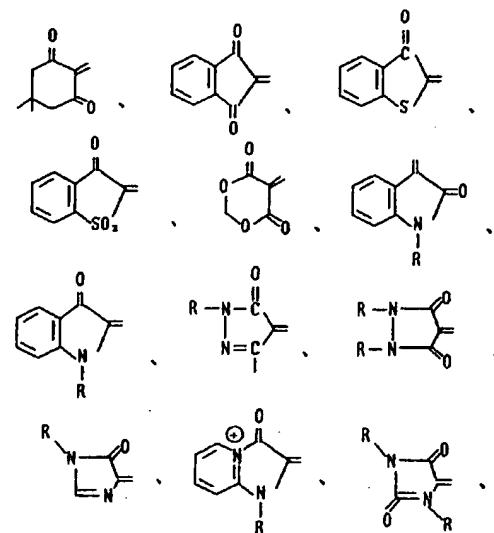
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $n$  および  $l$  は一般式[I] 及び [C] と同義である。

$i$  は 0 または 1 を表し、 $R_1$ 、 $R_{1a}$ 、 $R_{1b}$  および  $R_{2a}$  は各々独立に水素原子、アルキル(例えばメチル、エチル等の各基)、アルコキシ(例えばメトキシ基)、ア

-32-

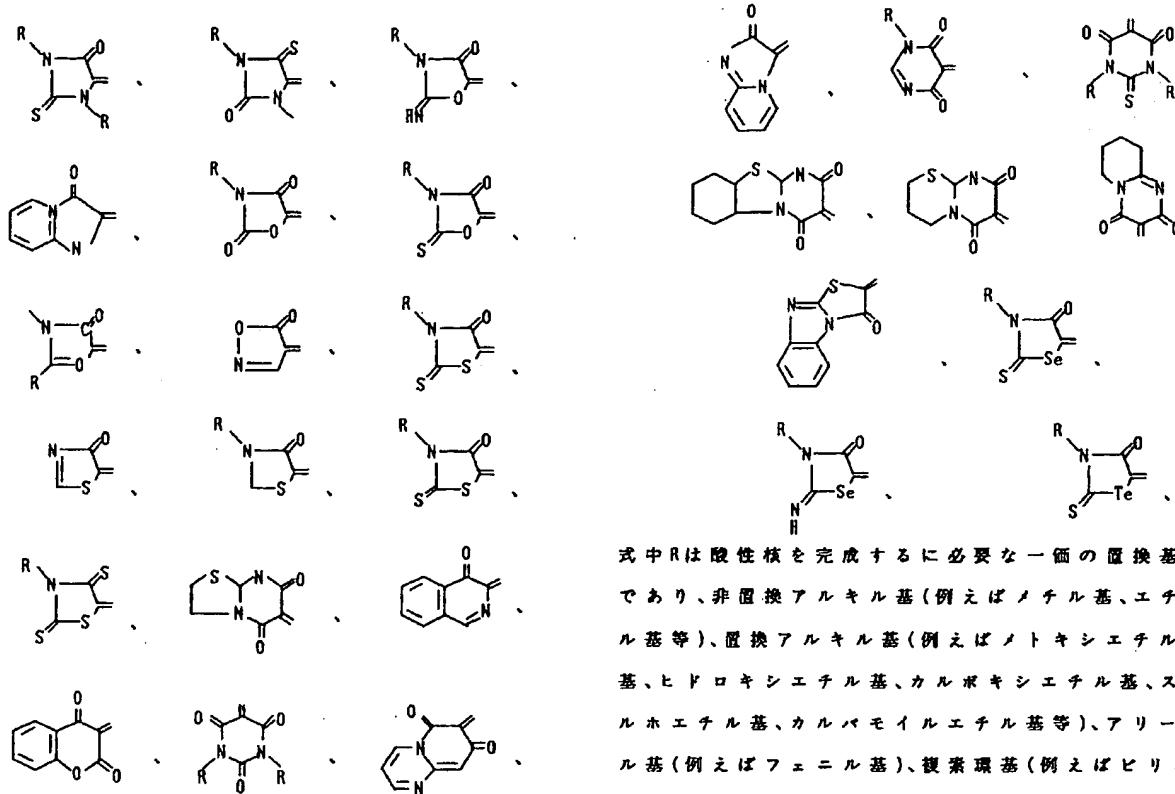
式中  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  および  $R^d$  は各々酸性核を完成するに必要な一価の置換基であり、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、オクチル基、ドデシル基、sec-オクチル基等)、アリール基(例えば *p*-トリル基、フェニル基等)あるいは複素環基(例えばベンゾフリル基等)を挙げることができる。

また例えば  $E$  が下記環式基から選ばれる場合、



-309-

-34-



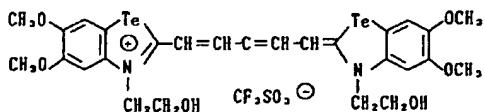
式中Rは酸性核を完成するに必要な一価の置換基であり、非置換アルキル基(例えばメチル基、エチル基等)、置換アルキル基(例えばメトキシエチル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシエチル基、スルホエチル基、カルバモイルエチル基等)、アリール基(例えばフェニル基)、複素環基(例えばピリジル基、ベンゾチアゾリル基等)を挙げることができ、

-35-

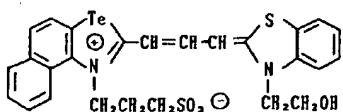
る。又環上にメチル基、フェニル基等の置換基を有することができる。

本発明において用いられる増感色素の代表的具体例を挙げるが、本発明に係る増感色素はこれらに限定されるものではない。

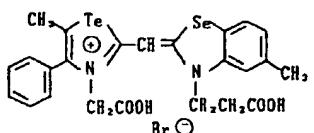
## 化合物1



## 化合物2

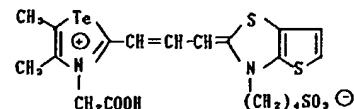


## 化合物3

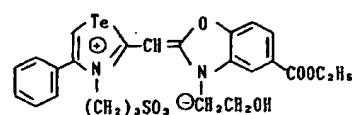


-36-

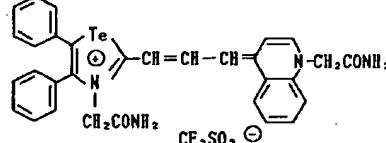
## 化合物4



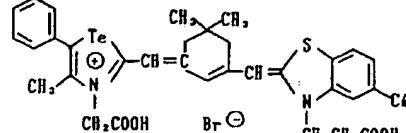
## 化合物5



## 化合物6



## 化合物7

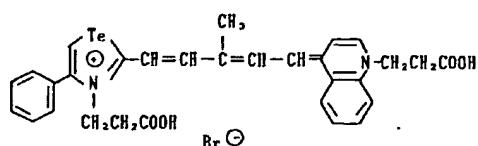


-37-

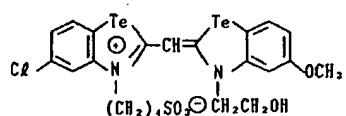
-310-

-38-

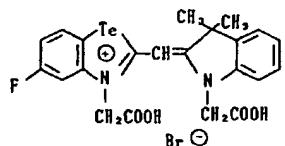
化合物 8



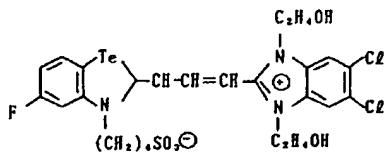
化合物 9



化合物 10

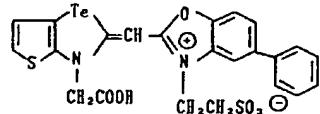


化合物 11

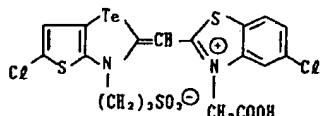


-39-

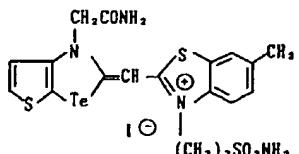
化合物 16



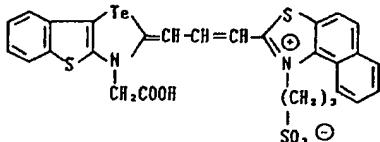
化合物 17



化合物 18

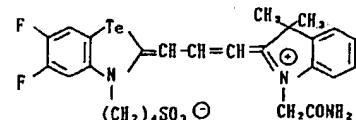


化合物 19

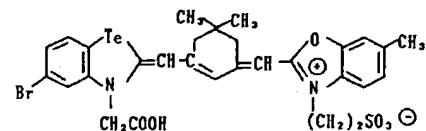


-41-

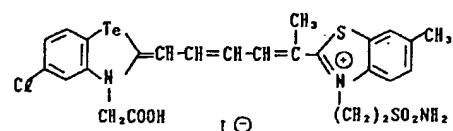
化合物 12



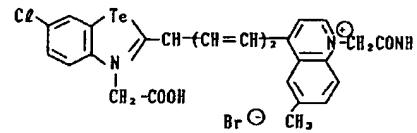
化合物 13



化合物 14

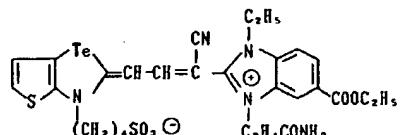


化合物 15

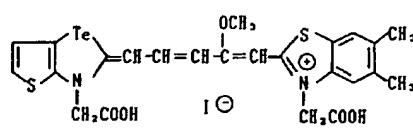


-40-

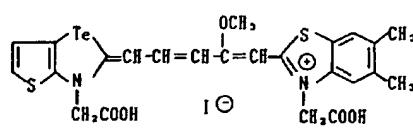
化合物 20



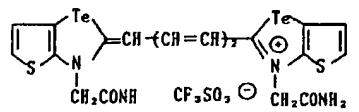
化合物 21



化合物 22



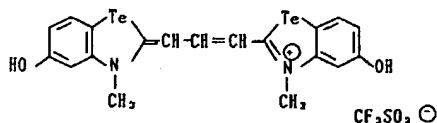
化合物 23



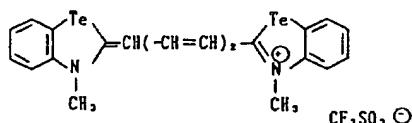
-42-

-311-

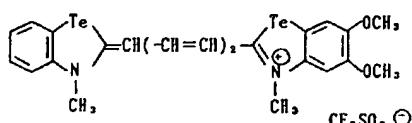
化合物 24



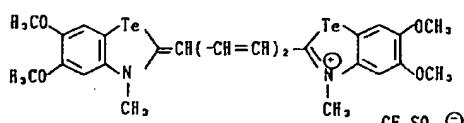
化合物 25



化合物 26

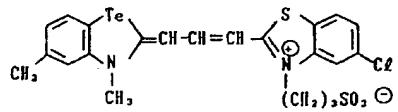


化合物 27

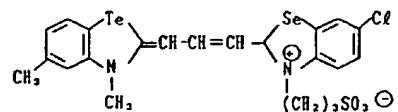


-43-

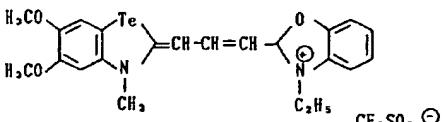
化合物 32



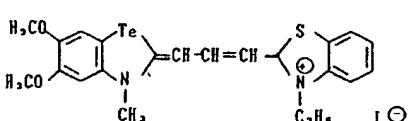
化合物 33



化合物 34

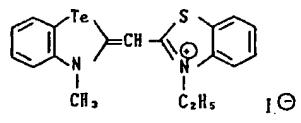


化合物 35

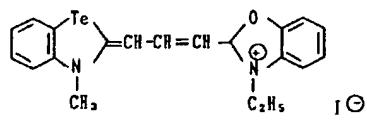


-45-

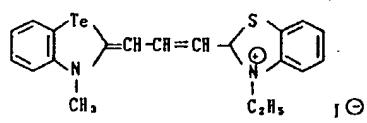
化合物 28



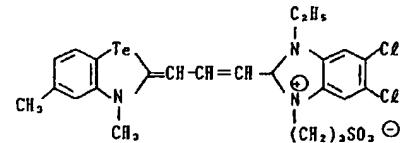
化合物 29



化合物 30

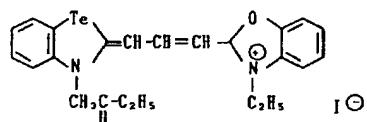


化合物 31

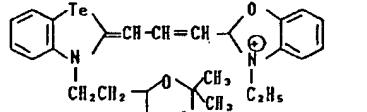


-44-

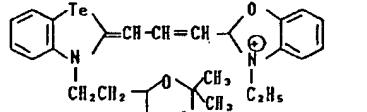
化合物 36



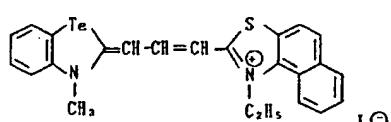
化合物 37



化合物 38



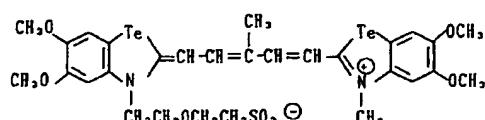
化合物 39



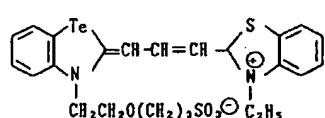
-46-

-312-

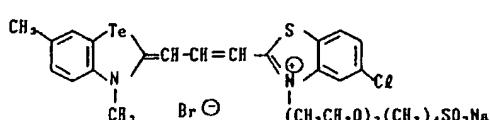
化合物 40



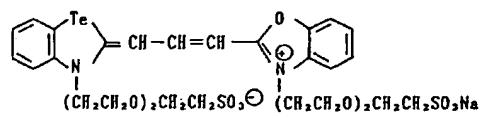
化合物 41



化合物 42

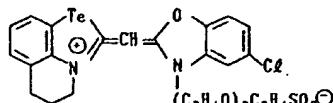


化合物 43



-47-

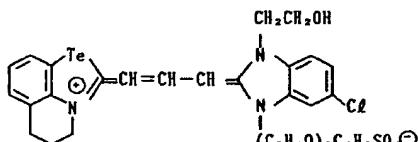
化合物 48



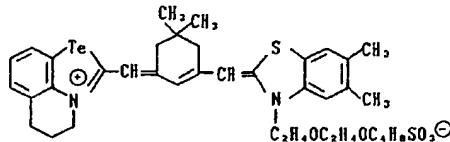
化合物 49



化合物 50

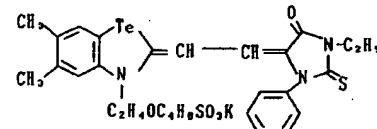


化合物 51

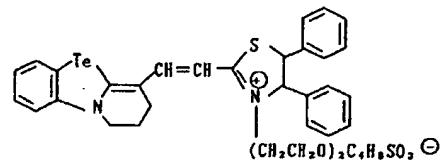


-49-

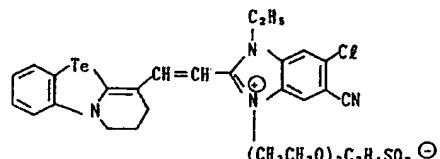
化合物 44



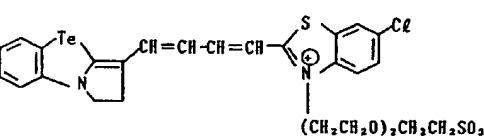
化合物 45



化合物 46

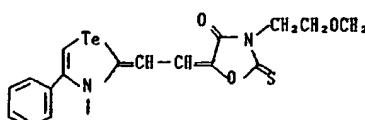


化合物 47

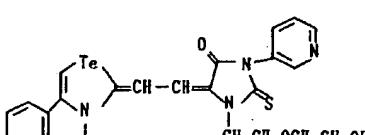


-48-

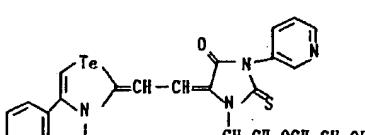
化合物 52



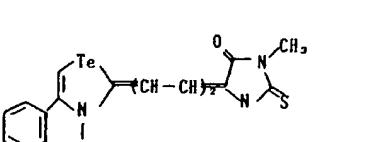
化合物 53



化合物 54



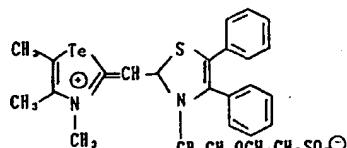
化合物 55



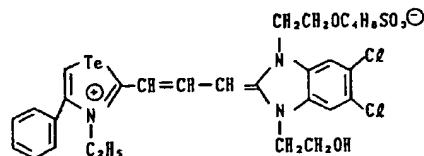
-313-

-50-

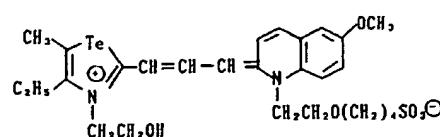
化合物 58



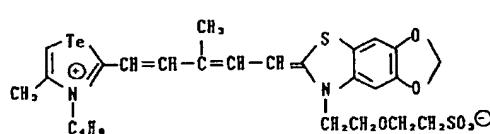
化合物 57



化合物 58

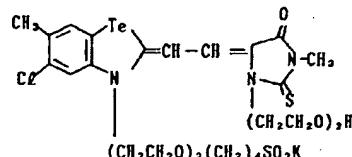


化合物 59

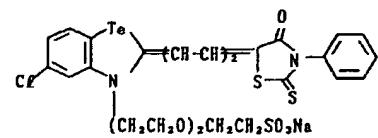


-51-

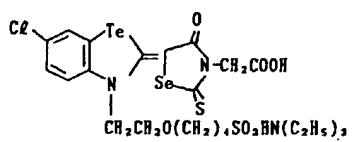
化合物 64



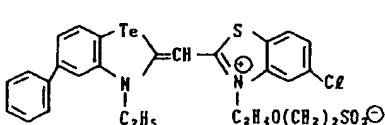
化合物 65



化合物 66

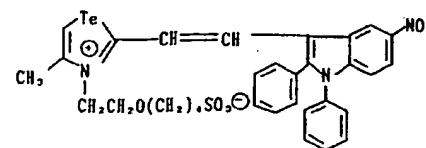


化合物 67

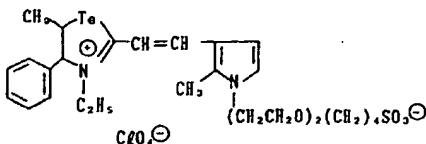


-53-

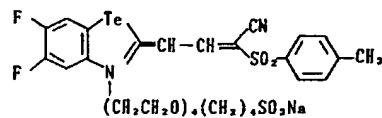
化合物 60



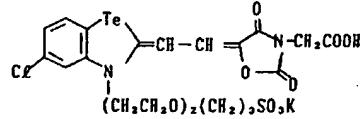
化合物 61



化合物 62

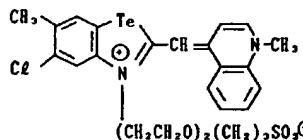


化合物 63

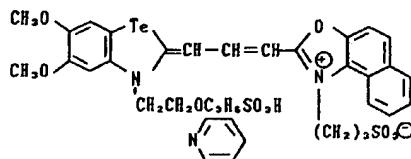


-52-

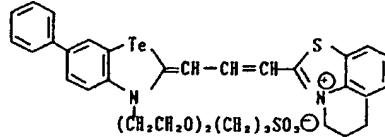
化合物 68



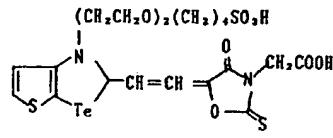
化合物 69



化合物 70



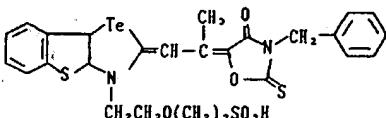
化合物 71



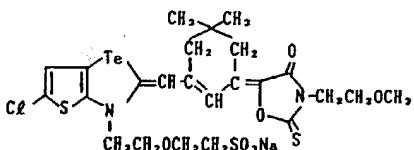
-54-

-314-

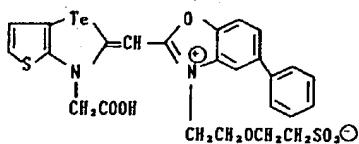
## 化合物72



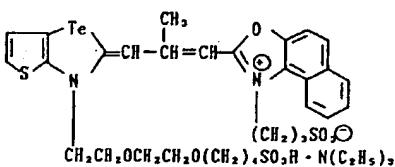
## 化合物73



## 化合物74



## 化合物75



-55-

本発明に係る上記一般式〔I〕で示される化合物の合成は下記の特許・文献を参考することによって行える。

英國特許625,245号、同854,890号、同841,119号、仏國特許757,767号、米國特許1,846,302号、同2,345,094号、同2,369,646号、同2,378,783号、同2,385,815号、同2,478,366号、同2,810,121号、同2,238,231号、同2,213,995号、同2,503,776号、特開昭47-9678号、同60-78445号、ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティー、67巻1875-1889(1945)、エフ・エム・ハーマ著・シアニン・ダイズ・アンド・リレーデット・コンパウンズ(1964年インター・サイエンス・パブリシャーズ発刊)第68巻、191-194(1948)。

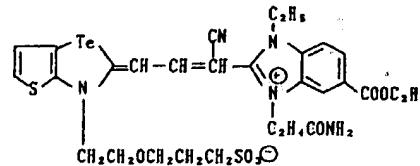
次に具体的な合成例を示すが上記一般式でされる他の化合物も下記の合成法に準じて合成することができる。

## 合成系

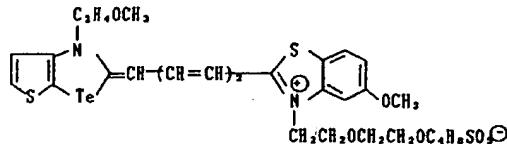
## 1. 例示化合物2

アンヒドロ-3'--(2-ヒドロキシエチル)

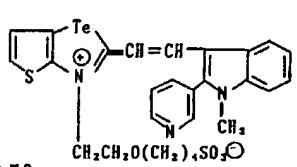
## 化合物76



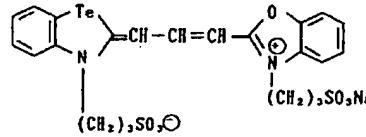
## 化合物77



## 化合物78



## 化合物79



-56-

-3-(3-スルホプロピル)-ナフト[1,2-d]テルラゾロチアカルボシアニンヒドロキシド:

アンヒドロ-2-メチル-(3-スルホプロピル)ナフト[1,2-d]テルラゾリウムヒドロキシド4.2gおよび2-(2-アセトアニリドビニル)-3-(2-ヒドロキシエチル)-ベンゾチアゾリウムアイオダイド4.7gをジメチルホルムアミド2.5ml中に加え、更にトリエチルアミン2gを加えこの混合物を約60°Cで1時間攪拌した。

室温まで冷却した後、エーテルを加えて生成物を沈澱させ、ろ過により単離し、メタノールか再結晶した。

収量1.2g

$\lambda_{\text{max}}$  607nm

## 2. 例示化合物32

アンヒドロ-3'-(2-(3-スルホプロピルオキシ)エチル)テルラチアカルボシアニンヒドロキシド:

2-ヒドロキシエチルトリフルオルメタンスルホナート1.9gとプロパンサルトル1.2gを混合し油

浴上120℃で1時間加熱した後、放冷した粘稠物に2-メチルベンゾテルルアゾール2.4g及びクロロホルム20mlを加え加熱攪拌還流2時間後、放冷した反応後にエーテルを加えて沈澱させた。

上澄みをデカンテーションで除いた残渣に2-(2-アセトアニリドビニル)-3-エチルベンゾチアゾリウムアイオダイド4.5g、ジメチルホルムアミド20ml及びトリエチルアミン1.5gを加え60℃で2時間反応させた。放冷後、反応混合物にエーテルを加えて生成物を沈澱させ、ろ過により単離しメタノールから再結晶化した。

収量 1.5g

$\lambda_{\text{max}}$  581nm

本発明に用いる増感色素はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-5}$ モル～ $5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは、 $1 \times 10^{-5}$ モル～ $2.5 \times 10^{-3}$ モル、特に好ましくは $4 \times 10^{-5}$ モル～ $1 \times 10^{-3}$ モルの割合でハロゲン化銀写真乳剤中に含有される。増感色素は、更に他の増感色素または、強色増感剤と併用することもできる。

本発明に用いられる増感色素の乳剤への添加に

は、当業者でよく知られた方法を用いることができる。例えば、これらの増感色素は直接乳剤に分散することもできるし、あるいは、ビリジン、メチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、またはこれらの混合物などの水可溶性溶媒に溶解し、あるいは水で希釈しないしは水中で溶解し、これらの溶液の形で乳剤へ添加することでき、増感色素を乳剤へ添加する時期は、乳剤製造工程中のいかなる時期でもよいが、化学熟成中あるいは化学熟成後が好ましい。

また本発明に係るハロゲン化銀粒子は一般乳剤に対して施される各種の化学増感法を施すことができる。すなわち活性セラチン；水溶性金塩、水溶性白金塩、水溶性パラジウム塩、水溶性ロジウム塩、水溶性イリジウム塩等の貴金属増感剤；硫黄増感剤、セレン増感剤等のカルコゲン増感剤；還元増感剤等の化学増感剤等により単独あるいは併用して化学増感することができる。

前記カルコゲン増感剤とは硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤の総称であるが、写真用とし

-59-

-60-

て用いるには硫黄増感剤、セレン増感剤が好ましい。

硫黄増感剤としては公知のものを用いることができる。例えば、チオ硫酸塩、アリルチオカルバミド、チオ尿素、アリルイソチオシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンなどが挙げられる。その他、米国特許1,574,944号、同2,410,689号、同2,278,947号、同2,728,688号、同3,501,313号、同3,656,955号、西独出願公開(OLS)1,422,869号、特開昭56-24937号、同55-45016号等に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるに十分な量でよい。この量は、合窒素複素環化合物の添加量、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、目安としては、ハロゲン化銀1モル当たり約 $10^{-7}$ モル～約 $10^{-1}$ モル程度が好ましい。

硫黄増感剤の代りにセレン増感剤を用いることができるが、セレン増感剤としては、アリルイソ

セレノシアネートの如き脂肪族イソセレノシアネート類、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類及びエステル類、セレノホスフェート類、ジエチルセレナイト、ジエチルジセレナイト等のセレナイト類などを用いることができ、それらの具体例は、米国特許1,574,944号、同1,602,592号、同1,623,489号に記載されている。

添加量は硫黄増感剤と同様に広い範囲にわたって変化するが、目安としては、ハロゲン化銀1モル当たり約 $10^{-7}$ モルから $10^{-1}$ モル程度が好ましい。

本発明において、金増感剤としては金の価数が+1価でも+3価でもよく多種の金化合物が用いられる。代表的な例としては塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ビリジルトリクロロゴールドなどが挙げられる。

金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが

-61-

-316-

-62-

目安としてはハロゲン化銀1モル当り約10<sup>-7</sup>モルから10<sup>-1</sup>モルまでの範囲が好ましい。

金ーゼラチナートより金イオンを離脱させ、かつハロゲン化銀粒子への金イオン吸着を促進する化合物として好ましいものは、Rh, Pd, Ir, Pt等の錯塩が効果的である。

具体的化合物としては(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>[IrBr<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[RhCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, 12H<sub>2</sub>O等が挙げられるが、特に好ましいのはテトラクロロバラジウム(II)酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>]<sub>2</sub>である。添加量は金増感剤に対し化学量論比(モル比)で10~100倍の範囲が好ましい。

添加時期は、化学熟成の開始時、進行中、終了後の何れの工程でもよいが、好ましくは化学熟成進行中であり、特に好ましくは金増感剤の添加と同時にあるいはその前後である。

本発明においては更に還元増感を併用することも可能である。還元剤としては特に制限はないが、公知の塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ヒドラジン誘導体、ポリアミン等が挙げられる。

-63-

特に好ましい溶剤としてはチオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好まし量はハロゲン化銀1モル当り5mg~1gの範囲である。

本発明で用いられるハロゲン化銀粒子にはその製造工程、保存中あるいは現像処理中のかぶりの発生を防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で化学熟成の終了時種々の化合物を含有させてもよい。例えばアゾール類、例えばベンゾチアゾリュウム塩、ニトロインダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカブトチアゾール類、メルカブトベンズイミダゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカブテトラゾール類(特に1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール)など、またメルカブトヒリミジン類、メルカブトリアジン類、例えばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物、更にはベンゼンチ

還元増感を行う時期はハロゲン化銀粒子の成長中に行なうが、カルコゲン増感、金増感および本発明のRh, Pd, Ir, Pt等の貴金属化合物の中から選ばれる化合物による増感の終了後に行なうことが好ましい。

また、本発明で用いられるハロゲン化銀粒子は、ハロゲン化銀溶剤の存在下に化学熟成を行なうことによって著しく高感度化を達成せしめることができ好ましい。

本発明で用いられるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許3,271,157号、同3,531,289号、同3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-15891号等に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とには挿まれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネート等が挙げられる。

-64-

オスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。これらの化合物は化学熟成時或は塗布前に添加するのが好ましい。

本発明によるハロゲン化銀乳剤のバインダーとしてはゼラチンを始め、種々の親水性コロイドが用いられる。ゼラチンとしてはゼラチンのみならず誘導体ゼラチンも含まれ、誘導体ゼラチンとしては、ゼラチン酸無水物との反応生成物、ゼラチンとイソシアネートとの反応生成物、或いはゼラチンと活性ハロゲン原子を有する化合物との反応生成物等が含まれる。ここにゼラチンとの反応に用いられる酸無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水安息香酸、無水酢酸、無水イサト酸、無水コハク酸等が含まれ、イソシアネート化合物としては、例えばフェニルイソシアネート、p-ブロモフェニルイソシアネート

-65-

-317-

-66-

ト、p-クロロフェニルイソシアネート、p-トリルイソシアネート、p-ニトロフェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等を挙げることができる。更に活性ハロゲン原子を有する化合物としては、例えばベンゼンスルホニルクロライド、p-メトキシベンゼンスルホニルクロライド、p-フェノキシベンゼンスルホニルクロライド、p-ブロモベンゼンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド、p-ニトロベンゼンスルホニルクロライド、p-スルホベンゾイルクロライド、ナフタレン- $\beta$ -スルホニルクロライド、p-クロロベンゼンスルホニルクロライド、3-ニトロ-4-アミノベンゼンスルホニルクロライド、2-カルボキシ-4-ブロモベンゼンスルホニルクロライド、2-カルボキシベンゼンスルホニルクロライド、2-アミノ-5-メチルベンゼンスルホニルクロライド、フタリルクロライド、p-ニトロベンゾイルクロライド、ベンゾイルクロライド、エチルクロロカーボネート、フロイルクロライド等が含まれる。

-67-

アルデヒドの如きアルデヒド系化合物、およびそれらのアセタールあるいは重亜硫酸ソーダ付加物のような誘導体化合物、メタシスルホン酸エステル系化合物、エポキシ系化合物、アクリシン系化合物、活性ハロゲン系化合物、マレイン酸イミド系化合物、活性ビニル系化合物、カルボジイミド系化合物、イソオキサゾール系化合物、N-メチロール系化合物、イソシアネート系化合物、あるいはクロム明パン、硫酸ジルコニウム等の無機硬膜剤を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、塗布助剤、帯電防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真性改良(例えば現像促進剤、硬調化、増感)など種々の目的で種々の公知の界面活性剤を含んでもよい。即ち、米国特許2,240,472号、同2,831,766号、同3,158,484号、同3,210,191号、同3,294,540号、同3,507,660号、英国特許1,012,495号、同1,022,878号、同1,179,290号、同1,198,450号、米国特許2,739,891号、同2,823,123号、同1,179,290号、同1,198,450号、同2,739,891号、同2,823,12

またハロゲン化銀乳剤を作成するために親水性コロイドとして、前記の如き誘導体セラチン及び通常の写真用セラチンの他、必要に応じてコロイド状アルブミン、寒天、アラビアゴム、デキストラン、アルギン酸、例えばアセチル含量19~26%にまで加水分解されたセルロースアセテートの如きセルロース誘導体、ポリアクリルアミド、イミド化ポリアクリルアミド、カゼイン、例えばビニルアルコール、ビニルシアノアセテートコポリマーの如きウレタンカルボン酸基またはシアノアセチル基を含むビニルアルコールポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、加水分解ポリビニルアセテート、蛋白質または飽和アシル化蛋白質とビニル基を有するモノマーとの重合で得られるポリマー、ポリビニルビリジン、ポリビニルアミン、ポリアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンイミン等を使用することもできる。

乳剤の硬膜処理は常法に従って実施される。使用される硬膜剤は、通常の写真用硬膜剤、例えばホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタル

-68-

3号、同3,068,101号、同3,415,649号、同3,666,478号、同3,756,828号、英國特許1,397,218号、同3,113,816号、同3,411,413号、同3,473,174号、同3,345,974号、同3,726,683号、同3,843,368号、ベルギー特許731,126号、英國特許1,138,514号、同1,159,825号、同1,374,780号、米国特許2,271,623号、同2,288,226号、同2,944,900号、同3,235,919号、同3,671,247号、同3,772,021号、同3,589,906号、同3,666,478号、同3,754,924号、西独出願公開(OLS)1,961,683号及び特開昭50-117414号、同50-59025号、特公昭40-378号、同40-379号、同43-13822号に記載されている。例えばサボニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリブロピレングリコール結合物、ポリエチレングリコールアルキルまたはアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミンまたはアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド

-69-

-318-

-70-

付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類、同ヒクウレタン類またはエーテル類などの非イオン性界面活性剤、トリテルペノイド系サボニン、アルキルカルボン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのようなカルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸またはリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミンイミド類、アミンオキシド類などの両性界面活性剤、アルキルアミン塩類、脂肪族或は芳香族第4級アンモニウム塩類、

-71-

をもつカラードカブラー、或いは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカブラー(いわゆるD.I.Rカブラー)を含んでもよい。更にカブラーはカップリング反応の生成物が無色であるようなカブラーでもよい。

黄色発色カブラーとしては公知の開鎖ケトメチレン系カブラーを用いることができる。これらのうちベンゾイルアセトアニリド系及びビバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

用い得る黄色発色カブラーの具体例は米国特許2,875,057号、同3,265,506号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,582,322号、同3,725,072号、同3,891,445号、西独特許1,547,888号、西独出願公開(OLS)2,213,481号、同2,219,917号、同2,261,361号、同2,414,006号、同2,263,875号などに記載されたものである。

マゼンタ発色カブラーとしてはヒラゾロン系化合物、イングゾロン系化合物、シアノアセチル化合物などを用いることができ、特にヒラゾロン系化合物は有利である。用い得るマゼンタ発色カブ

リジウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類及び脂肪族または複素環を含むスルホニウムまたはスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

本発明のハロゲン化銀乳剤には、現像促進剤として、前記の界面活性剤の他に西独出願公開(OLS)2,002,871号、同2,445,611号、同2,380,878号、英國特許1,352,196号などに記載されているイミダゾール類、チオエーテル類、セレノエーテル類などを含有してもよい。

また本発明のハロゲン化銀乳剤をカラー用の感光材料に適用するには、本発明に係わる赤感性のハロゲン化銀乳剤、緑感性及び青感性に調節されたハロゲン化銀乳剤にシアン、マゼンタ及びイエロー・カブラーをそれぞれ組合わせて含有せしめる等カラー用感光材料に使用される手法及び素材を充当すればよく、カブラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散性のものが望ましい。カブラーは銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また色補正の効果

-72-

ラーの具体例は、米国特許2,600,788号、同2,983,608号、同3,062,653号、同3,127,269号、同3,314,476号、同3,419,391号、同3,519,429号、同3,558,319号、同3,582,322号、同3,615,506号、同3,834,908号、同3,891,445号、西独特許1,810,464号、西独出願公開(OLS)2,468,665号、同2,417,945号、同2,418,959号、同2,424,487号、特公昭40-6031号などに記載のものである。

シアン発色カブラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。

その具体例は米国特許2,369,929号、同2,434,272号、同2,474,293号、同2,521,908号、同2,895,828号、同3,034,892号、同3,311,478号、同3,458,315号、同3,478,563号、同3,583,971号、同3,591,383号、同3,767,411号、西独出願公開(OLS)2,414,830号、同2,454,829号、特開昭48-59838号に記載されたものである。

カラード・カブラーとしては例えば米国特許3,476,560号、同2,521,908号、同3,034,892号、

-73-

-319-

-74-

特公昭44-2016号、同38-22335号、同42-11304号、同44-32461号、特願昭49-98469号、同50-118029号、西独出願公開(OLS)2,418,959号に記載のものを使用できる。

D I R カブラーとしては、米国特許3,227,554号、同3,617,291号、同3,701,783号、同3,790,384号、同3,632,345号、西独出願公開(OLS)2,414,068号、同2,454,301号、同2,454,329号、英國特許953,454号、特願昭50-146570号に記載されたものが使用できる。

D I R カブラー以外に、現像にともなって現像制御剤を放出する化合物を、感光材料中に含んでもよく、例えば米国特許3,297,445号、同3,379,529号、西独出願公開(OLS)2,417,914号に記載のものが使用できる。その他、特開昭55-85549号、同57-94752号、同56-65134号、同56-135841号、同54-130716号、同56-133734号、同56-135841号、米国特許4,310,618号、英國特許2,083,640号、リサーチ・ディスクロージャー18360(1979年)、14850(1980年)、19033(1980年)、19146(1980年)、20525

-75-

アセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。

カブラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入させる。

これらのカブラーは、一般にハロゲン化銀乳剤層中の銀1モル当り $2 \times 10^{-3}$ モル乃至 $5 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ モル乃至 $5 \times 10^{-1}$ モル添加される。

本発明に用いて作られる感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は米国特許2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,721号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、特公昭50-23813号等に記載されている。

(1981年)、21728(1982年)に記載されたカブラーも使用することができる。

上記のカブラーは同一層に二種以上含むこともできる。また同一の化合物を異なる2つ以上の層に含んでもよい。

カブラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには、公知の方法例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル(シブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(シフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロジルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート)、クエン酸、エステル(例えばアセチルクエン酸トリプチル)、安息香酸エステル(例えば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(例えばジエチルラウリルアミド)など、または沸点約30°C乃至150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオノ酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブ

-76-

帶電防止剤としてはシアセチルセルロース、ステレン-バーフルオロアルキルソジウムマレート共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体とp-アミノベンゼンスルホン酸との反応物のアルカリ塩等が有効である。マット剤としてはポリメタアクリル酸メチル、ポリステレン及びアルカリ可溶性ポリマーなどが挙げられる。また更にコロイド状酸化珪素の使用も可能である。また膜物性を向上するために添加するラテックスとしてはアクリル酸エステル、ビニルエステル等と他のエチレン基を持つ单量体との共重合体を挙げることができる。ゼラチン可塑剤としてはグリセリン、グリコール系化合物を挙げることができ、増粘剤としてはステレン-マレイン酸ソーダ共重合体、アルキルビニルエーテル-マレイン酸共重合体等が挙げられる。

上記のようにして調製されたハロゲン化銀乳剤を用いて作られる感光材料の支持体としては、例えば、例えばパライタ紙、ポリエチレン被覆紙、ポリプロピレン合成紙、ガラス板、セルロースア

-77-

-320-

-78-

セテート、セルロースナイトレート、ポリビニルアセタール、ポリプロピレン、例えばポリエチレンテレフタレート等のポリエスチルフィルム、ポリスチレン等がありこれらの支持体は、それぞれの感光材料の使用目的に応じて適宜選択される。

これらの支持体は必要に応じて下引加工が施される。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いて作られた感光材料は露光後通常用いられる公知の方法により現像処理することができる。

黑白現像液は、ヒドロキシベンゼン類、アミノフェノール類、アミノベンゼン類等の現像主薬を含むアルカリ溶液であり、その他アルカリ金属塩の亜硫酸塩、炭酸塩、重亜硫酸塩、臭化物及び沃臭物等を含むことができる。また該感光材料がカラー用の場合には通常用いられる発色現像法で発色現像することができる。反転法ではまず黑白ネガ現像液で現像し、次いで白色露光を与えるか、或いはカブリ剤を含有する浴で処理し、更に発色現像主薬を含むアルカリ現像液で発色現像する。

-79-

造した。

#### [EM-1製造法]

平均粒径0.40μの沃溴化銀粒子(4モル%の沃化銀を含む)0.29モルを含む乳剤を蒸留水1000ml(25%アンモニア30mlを含む)に分散させてから、メタノール95mlを添加し、50℃において、0.47モル/lの硝酸銀水溶液1000mlと、必要十分な溴化カリウムと沃化カリウムの混合水溶液(4モル%の沃化カリウムを含む)とをコントロールドブルジエット法で、pHgを8.4に制御しながら40分間で添加することにより製造した。

次に常法により脱塩したのち、ゼラチンを加えて再溶解した。電子顕微鏡観察の結果、EM-1は、(100)結晶面からなるほぼ完全な6面体を含むものであった。

#### [EM-2製造法]

上記[EM-1製造法]において、pHg8.4をpHg10.0に変更した他は、全く同じ方法で製造した。

電子顕微鏡観察の結果、EM-2は(111)結晶面からなるほぼ完全な正八面体を含むものであった。

処理方法については特に制限はなくあらゆる処理方法が適用できるが、例えばその代表的なものとしては、発色現像後、漂白定着処理を行い必要に応じてさらに水洗、安定処理を行う方式、あるいは発色現像後、漂白と定着を分離して行い必要に応じてさらに水洗、安定処理を行う方式を適用することができる。

本発明に係る感光材料は、多くの用途に適用できる。例えば白黒一般用、Xレイ用、カラー用、赤外用、マイクロ用、銀色素漂白法用、反転用、拡散転写法用等の種々の用途に供し得る。

また多層カラー感光材料に適用する場合は、当該分野でよく知られている種々の層構成、すなわち順層、逆層その他あらゆる層構成に適用できる。

#### 【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

#### 実施例-1

以下に記す製法で乳剤EM-1、EM-2及びEM-3を製

-80-

#### [EM-3製造法]

上記[EM-1製造法]において、pHg8.4をpHg10.0に変更し、また、メタノール95mlの代わりに、同量の1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール0.1%メタノール溶液を添加した他は、全く同じ方法で製造した。

電子顕微鏡観察の結果、EM-3は、(110)結晶面からなるほぼ完全な菱形12面体を含むものであった。

前記のようにしてえられた乳剤EM-1、EM-2及びEM-3を夫々4分割し、化学増感温度50℃で例示化合物2,4,34,42の増感色素を第1表に示す所定量を添加し、金-硫黄増感を施した。熟成時間は、出来るだけ、低カブリで、かつ、高感度が得られるように調節した。増感処理を終了後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a-テトラザインデンの1.0重量%水溶液の20mlを夫々に加え、安定化し、下記のマゼンタカブラーAの乳化物を加えた。カブラーAの乳化物は、該カブラーA100gに酢酸エチル300ml及びジアツチルフタレート100mlを加えて溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加え、ホモジナイ

-81-

-321-

-82-

ザーで10%のセラチン水溶液1kg中に乳化分散して得られたものを用いた。更に塗布助剤及び硬膜剤を加えて完成した乳剤をセルローズトリアセテートフィルムベース上に塗布量が2.0g/cm<sup>2</sup>になるように塗布し、乾燥して試料No.1~12を得た。

このフィルム試料を色温度5400°Kの光源をもつ感光計を用いて光源に緑色フィルターをつけて光楔露光した。露光後、下記処方の現像を行い、漂白、定着後、乾燥して発色したマゼンタ色素像の温度測定を行い、感度、カブリ、最高温度を測定した。感度を決定した光学温度の基準点は、カブリ+0.10の点とした。また感度は試料No.1の感度を100とした相対値で示す。得られた結果を第1表に示す。

## 現像処方

1. カラー現像	3分15秒 (38°C)
2. 漂白	6分30秒
3. 水洗	3分15秒
4. 定着	6分30秒
5. 水洗	3分15秒
6. 安定化	3分15秒

-83-

チオ硫酸アンモニウム(70%) 175.0mL  
重亜硫酸ナトリウム 4.8g  
水を加えて1Lとする。

## 安定液

ホルマリン 8mL  
水を加えて1Lとする。

以上  
由

各工程に用いた処理液組成は下記のものである。

## カラー現像液

ニトリロ三酢酸ナトリウム	1.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g
炭酸ナトリウム	30.0g
臭化カリウム	1.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4g
4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5g
水を加えて1Lとする。	

## 漂白液

臭化アンモニウム	160.0g
アンモニア水(28%)	25.0mL
エチレンジアミン-四酢酸ナトリウム鉄塩	130.0g

## 定着液

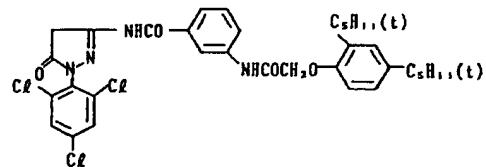
テトラボリリン酸ナトリウム	2.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g

-84-

第1表

試料No.	乳剤	増感色素 (添加量5×10 <sup>-5</sup> モル /モルAgX)	感度	カブリ	最高温度
1	EM-1	例示化合物 2	100	0.14	1.05
2	"	" 4	100	0.11	1.07
3	"	" 34	102	0.14	1.11
4	"	" 42	90	0.15	0.95
5	EM-2	" 2	91	0.11	1.05
6	"	" 4	101	0.10	1.19
7	"	" 34	103	0.10	1.14
8	"	" 42	88	0.13	0.98
9	EM-3	" 2	96	0.10	1.15
10	"	" 4	101	0.08	1.28
11	"	" 34	104	0.11	1.27
12	"	" 42	95	0.12	1.20

## マゼンタカブラーA



-85-

-322-

-85-

## 実施例-2

実施例-1で得られた乳剤EM-1, EM-2及びEM-3を夫々4分割し、化学熟成温度54°Cで、例示化合物43, 69, 75, 79の増感色素を第2表にあるような所定量添加し金-硫黄増感を施した。熟成時間は、出来るだけ低カブリで、かつ高感度が得られるように調整した。増感処理終了後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンの1.0重量%水溶液を夫々に加え、安定化し、下記のシアンカブラーBの乳化物を加えた。カブラーBの乳化物は、該カブラーB100gに酢酸エチル300mL及びシブチルフタリート100mLを加えて、溶解し、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加え、ホモジナイザーで10%のセラチン水溶液1kg中に乳化分散して得られたものを用いた。更に、塗布助剤及び硬膜剤を加えて完成した乳剤をセルローズトリアセテートフィルムベース上に塗布重量が、2.0g/cm<sup>2</sup>になるように塗布し、乾燥して試料No.13~24を得た。

このフィルム試料を色温度5400°Kの光源をもつ感光計を用いて光源に赤色フィルターをつけて

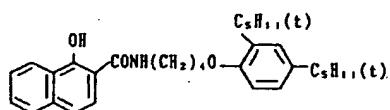
-87-

-88-

第2表

試料No.	乳剤	増感色素 (添加量5×10 <sup>-5</sup> モル /モルAgx)	感度	カブリ	最高濃度
13	EM-4	例示化合物43	100	0.14	1.05
14	〃	〃 69	101	0.12	1.05
15	〃	〃 75	90	0.10	1.10
16	〃	〃 79	92	0.16	1.02
17	EM-5	〃 43	104	0.10	1.08
18	〃	〃 69	98	0.12	1.02
19	〃	〃 75	98	0.10	1.08
20	〃	〃 79	90	0.12	1.05
21	EM-6	〃 43	108	0.12	1.10
22	〃	〃 69	110	0.10	1.10
23	〃	〃 75	92	0.10	1.16
24	〃	〃 79	96	0.14	1.15

## シアンカブラーB



光楔露光した。露光後、実施例-1記載の処方により現像を行い、漂白、定着後、乾燥して発色したシアン色素像の濃度測定を行い、感度、カブリ、最高濃度を測定した。感度を決定した光学濃度の基準点は、カブリ+0.10の点とした。また、感度は試料No.13の感度を100とした相対値で示す。得られた結果を第2表に示す。

以上  
写真白

第1表および第2表より明らかなように比較例に比して、本発明に於る(110)面を有するハロゲン化銀粒子と増感色素の組み合わせは、感度、カブリを同水準に維持した上で、最大濃度(D<sub>max</sub>)の増大をなしており、省銀化を行う上で優れている。

出願人 小西六写真工業株式会社

## 手続補正書

昭和61年12月10日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第47906号

## 2. 発明の名称

色素を含有する(110)面ハロゲン化銀  
写真感光材料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
名称 (127) 小西六写真工業株式会社  
代表取締役 井手恵生

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地  
小西六写真工業株式会社(電話0425-83-1521)

特許部

## 4. 補正命令の日付

自発

61.12.20



## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

## 6. 補正の内容

明細書を下記の通り補正します。

頁	行	補正前	補正後
22	11	環構成として	環構成原子として
25	11	一般式 [B] と同義	一般式 [D] における R <sub>1</sub> 及び R <sub>2</sub> と同義
28	10	あるいは、X及びZは、 それぞれ	あるいは、それぞれ
26	11	X及びZの少くとも1つは、	E及びFの少くとも1つは、
44	化合物 29	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>
44	化合物 30	<chem>=CH-C(=S)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>	<chem>=CH-C(=S)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>
44	化合物 31	<chem>=CH-C(=N)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>	<chem>=CH-C(=N)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>

-2-

頁	行	補正前	補正後
45	化合物 33	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>
45	化合物 34	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>
45	化合物 35	<chem>=CH-C(=S)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>	<chem>=CH-C(=S)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>
46	化合物 36	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>
46	化合物 37	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>	<chem>=CH-C(=O)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>
47	化合物 41	<chem>=CH-C(=S)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>	<chem>=CH-C(=S)c1ccc(C2=CC=C(C=C2)N(C)C)cc1</chem>
52	化合物 62	<chem>Fc1cc(F)c2c(F)nc(Te)c2cc1=CH-</chem>	<chem>Fc1cc(F)c2c(F)nc(Te)c2cc1=CH-</chem>

頁	行	補正前	補正後
57	18	合成系	合成例
(57)	20	アンヒドロ-3'-(2-ヒドロキシエチル)-3-(3-スルホプロピル)-	アンヒドロ-3-(3-スルホプロピル)-3'-(2-ヒドロキシエチル)-
~(58)	1)	2. 例示化合物32 pHg 8.4を に変更した他は、 物2,4,34,42の	2. 例示化合物41 粒子成長に伴いpHg 9.0から へ連続的に変化させた以外は、 物43,69,75,79の
58	15		
81	17		
81	18		
82	11		
86	[第1表]	例示化合物 2 〃 4 〃 34 〃 42	例示化合物 43 〃 69 〃 75 〃 79
		〃 2 〃 4 〃 34 〃 42	〃 43 〃 69 〃 75 〃 79
87	3	例示化合物43, 69,75,79の	例示化合物2, 4,35,42の
87	4		

頁	行	補正前	補正後
89	〔第2表〕	例示化合物 43	例示化合物 2
		〃 69	〃 4
		〃 75	〃 34
		〃 79	〃 42
		〃 43	〃 2
		〃 69	〃 4
		〃 75	〃 34
		〃 79	〃 42
		〃 43	〃 2
		〃 69	〃 4
		〃 75	〃 34
		〃 79	〃 42